

УДК 541.(64 + 12.031).620.17

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА

К. А. Бычко, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский

Данная работа посвящена исследованию релаксационных свойств одного из важнейших ароматических полиимидов — полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида (ППИ) *.

Несмотря на то, что свойства пленок этого полимера к настоящему времени изучены достаточно подробно [1], нет единого мнения о ряде основных физических свойств этого полиимида. Особенно разноречивы сведения о температуре стеклования T_g , которая, по литературным данным [1—3], составляет 250, 385 и $>500^\circ$. Свойства ППИ в блоке изучены менее подробно [1]. Цель данной работы — детальное исследование работоспособности монолитных образцов полиимида в условиях релаксации напряжения. Исследование проводили в широком интервале температур и деформаций. Оценку работоспособности полиимида проводили по методике, описанной в работе [4]. Согласно этой методике при каждой температуре определяется период t_p сохранения напряжения σ , т. е. то время, в течение которого релаксирующее напряжение не должно упасть ниже требуемой величины. Чтобы определить период t_p , необходимо провести серию экспериментов по изотермической релаксации напряжения при разных деформациях. В результате определяется серия релаксационных кривых, каждая из которых соответствует определенной постоянной деформации. На рис. 1 показана такая серия, соответствующая испытаниям при 20° . Начальную деформацию задавали со скоростью 1,5 мм/мин. Испытания проводили на релаксометре системы Регеля — Дубова [5].

Из рис. 1 видно, что при возрастании «мгновенно» задаваемой деформации (при небольших ее значениях) релаксационные кривые смещаются вверх. Затем по мере увеличения начальной деформации релаксационные кривые начинают смещаться вниз, т. е. релаксация напряжения в образце проходит глубже. Это связано с переходом начального напряжения через предел вынужденной высокоэластичности. Таким образом, имея серию релаксационных кривых, полученных в широком интервале деформаций, можно определить максимальное напряжение, которое сохраняется в образце за некоторое время t_p . Чтобы проделать это, следует перестроить экспериментальные данные в координатах напряжение — деформация (рис. 2), причем каждая кривая должна соответствовать определенной длительности релаксационного процесса. Эти кривые, как видно из рис. 2, имеют максимумы, каждый из которых соответствует наибольшему напряжению, которое может сохраняться в материале в течение времени t_p . Как показано в работе [4], это справедливо для любых режимов возрастания или убывания деформации, поскольку мгновенное задание деформации вызывает наибольший спад напряжения. Проделав все указанные эксперименты, мы получаем в конечном итоге период t_p сохранения заданного напряжения σ . Чтобы полностью характеризовать релаксационные свойства материала, такие эксперименты необходимо проделать во всем интервале температур, в котором полимер находится в

* Этот полимер находит широкое применение в качестве теплостойкого пленочного материала, известного под названием «каптон Н».

стеклообразном состоянии. В данной работе эксперименты были проделаны в интервале температур от 20 до 470°. В результате путем указанных построений нами были определены периоды t_p сохранения максимально возможных напряжений σ_{kp} при каждой заданной температуре. Из рис. 3 видно, что зависимости σ_{kp} от t_p аналогичны обычным кривым релаксации напряжения. В области небольших значений t_p эти зависимости в

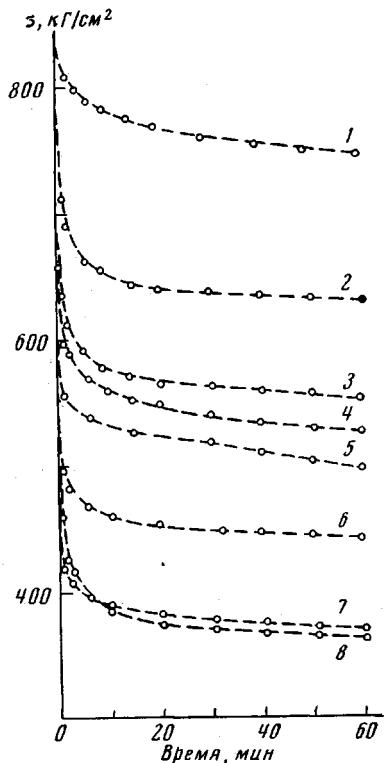


Рис. 1

Рис. 1. Релаксационные кривые для блочных образцов ППИ в условиях одностороннего сжатия при постоянной деформации 10 (1); 11,1 (2); 8,3 (3); 12,2 (4); 5,5 (5); 7,2 (6); 3,9 (7) и 13,9% (8)

Рис. 2. Зависимость σ от ϵ при 20° и длительности релаксационного процесса 2 (1), 6 (2), 18 (3) и 54 мин. (4)

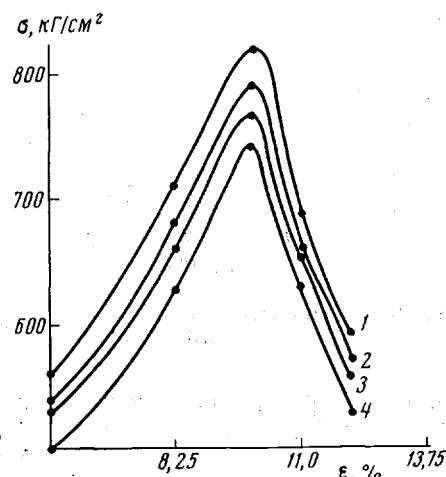


Рис. 2

логарифмических координатах представляют собой прямые (рис. 3, б), что характерно и для других полимерных систем [4]. Для малых значений t_p (2–60 мин.) можно записать

$$t_p = B\sigma_{kp}^{-\alpha}, \quad (1)$$

где величины B и α зависят от температуры.

Проведенные нами расчеты показали, что зависимость α от температуры имеет вид, показанный на рис. 4, а. В достаточно большом интервале температур (20–270°) α является постоянной. При 270° температурная зависимость α становится заметной, что соответствует ускорению релаксационных процессов. Затем, выше 420° зависимость α от температуры уменьшается, а экстраполяция к $\alpha = 0$ приводит в соответствии с [4] к $T_c = 520$ –530°. Таким образом, рассматривая температурную зависимость α , можно, как это имеет место и в случае других жесткоцепных полимеров [4], подразделить область стеклообразного состояния на ряд подсостояний, в одном из которых скорость релаксации напряжения оказывается практически нечувствительной к температуре, а в другом – быстро возрастает. Чтобы более наглядно продемонстрировать этот экспериментальный факт, построим температурные зависимости обратной величины относительного спада напряжения за определенное время развития релак-

сационного процесса. Такая характеристика была ранее введена в ряде работ [6, 7]

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\sigma_a}{\sigma_a - \sigma_1}, \quad (2)$$

где σ_a — начальное напряжение, возникающее в образце сразу после мгновенного задания деформации; σ_1 — напряжение, сохраняющееся в образце после протекания релаксационного процесса в течение 1 часа.

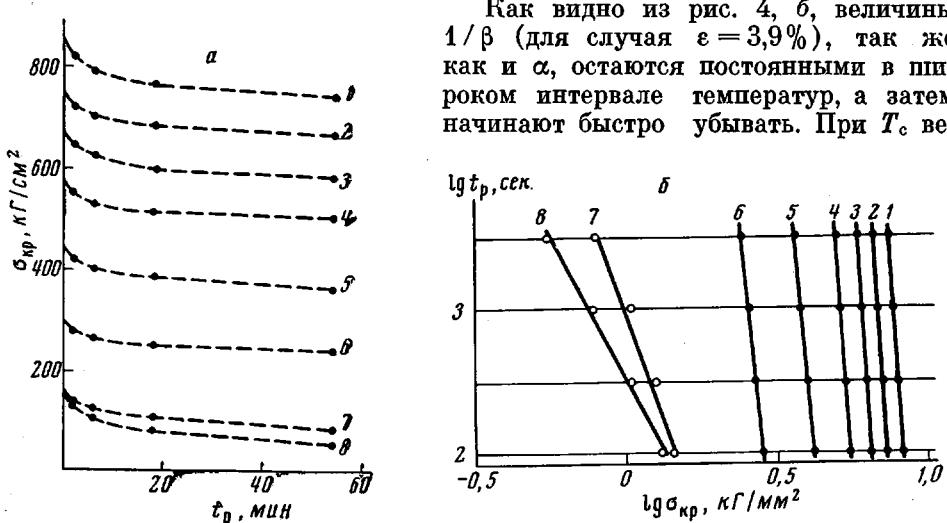


Рис. 3. Зависимости σ_{kp} от t_p (а) и $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ (б) при 20 (1), 170 (2), 230 (3), 270 (4), 320 (5), 360 (6), 420 (7) и 470° (8)

личина $1/\beta = 1$ (напряжение релаксирует до нуля), и в нашем случае $T_c \approx 525^\circ$. Интересно, что расчет T_c по уравнению, предложенному в [8],

$$\lg T_c = \frac{\sum_i K_i^*}{\sum_i \Delta V_i} + A, \quad (3)$$

также приводит к значению $T_c \approx 525 \pm 15^\circ$.

Здесь K_i^* — инкременты, характеризующие влияние каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия на температуру стеклования; ΔV_i — собственный объем атомов в повторяющемся звене полимера; A — константа, равная 1,435.

Теперь вернемся к уравнению (1). Ранее [4] было показано, что для ряда полимеров температурная зависимость B описывается соотношением

$$B = A' e^{\frac{U}{RT}}, \quad (4)$$

где A' и U — параметры материала; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Расчет величин B на основании экспериментальных данных рис. 3 приводит к нелинейной зависимости $\lg B$ от $1/T$ (рис. 5).

Как было отмечено выше, уравнение (1) действует лишь в небольшом интервале длительностей релаксационного процесса. В более широком интервале времен t_p зависимости σ_{kp} от t_p хорошо описываются уравнением

Как видно из рис. 4, б, величины $1/\beta$ (для случая $\epsilon = 3,9\%$), так же как и α , остаются постоянными в широком интервале температур, а затем начинают быстро убывать. При T_c ве-

Кольрауша, подобно обычным кривым релаксации напряжения

$$\sigma_{kp} = \sigma_0^* e^{-\left(\frac{t_p}{\theta^*}\right)^k} + \sigma_\infty^*, \quad (5)$$

где σ_0^* — величина релаксирующей части σ_{kp} ; θ^* — время релаксации; k^* — параметр материала; σ_∞^* — равновесное критическое напряжение.

Величина σ_∞^* является, по нашему мнению, важнейшей характеристикой полимерного материала, поскольку она представляет собой максимально возможное напряжение, сохраняющееся в напряженном материа-

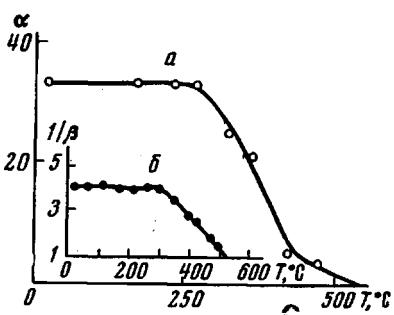


Рис. 4

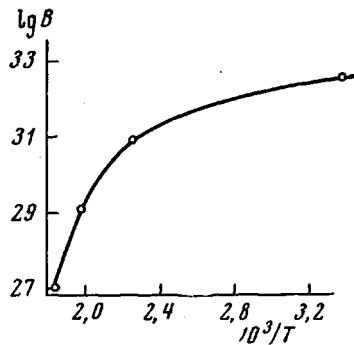


Рис. 5

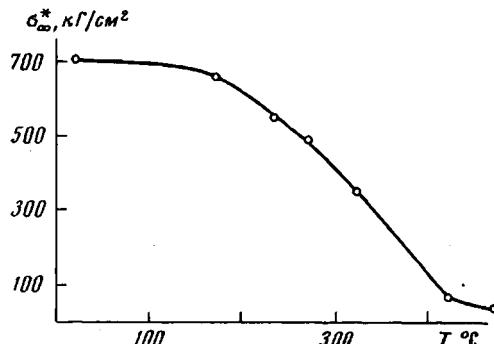


Рис. 6

ле сколь угодно большое время ($t_p \rightarrow \infty$) при постоянной деформации. Нами проведен расчет всех представленных на рис. 3, а зависимостей σ_{kp} от t_p по уравнению (5). Расчет проводили по методике, описанной в работе [4]. В результате были вычислены σ_∞^* при различных температурах (рис. 6). Из рис. 6 видно, что в широком температурном интервале σ_∞^* остается приблизительно постоянным, а затем плавно убывает с ростом температуры. График температурной зависимости σ_∞^* с осями координат ограничивает область напряжений и температур, в которой твердый полимерный материал длительное время сохраняет работоспособность в условиях релаксации напряжения. Эта область для данного полимера достаточно велика как по температурам, так и по напряжениям, хотя полимида карбового строения [9] при тех же температурах могут работать при гораздо больших напряжениях [4].

Выводы

1. Изучение релаксационных свойств блочных образцов стеклообразного полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида в широком интервале температур и деформаций показало, что этот полимер имеет боль-

шой температурный интервал стеклообразного состояния, которое можно подразделить на два подсостояния с различными механизмами релаксационного процесса.

2. Расчетным и экспериментальным путем определена температура стеклования этого полимера, составляющая $\sim 525^\circ$.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ли, Д. Штраффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, изд-во «Химия», 1972.
2. S. L. Cooper, A. D. Mair, A. V. Tobolsky, Text. Res. J., 1965, № 1, 12.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А10, 1414, 1968.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., А12, 1161, 1970.
5. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2542, 1955.
6. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 1342, 1966.
7. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
8. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А8, 1917, 1971.
9. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.

STUDY OF THE RELAXATION PROPERTIES OF POLYPYROMELLITIMIDE BASED ON 4,4'-DIAMINODIPHENYL OXIDE

K. A. Bychko, A. A. Askadskii, G. L. Slonimskii

Summary

The relaxation properties of bulk samples of polypyromellitimide based on 4,4'-diaminodiphenyl oxide have been studied in a wide temperature range of glassy state. The glass-transition temperature of this polymer has been determined ($\sim 525^\circ$) and it has been shown that the glassy state region can be divided at least into two substates with different mechanisms of the relaxation processes.